

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-004868

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

B28B 1/30

C04B 35/64

(21)Application number : 03-153053

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1991

(72)Inventor : OSAKA SHIGEMI

HATA KAZUO

AIKAWA NORIKAZU

(54) COMPOSITION FOR ZIRCONIA GREEN SHEET, ZIRCONIA GREEN SHEET THEREFROM, ZIRCONIA SHEET PRODUCED FROM THE SAME AND PRODUCTION OF ZIRCONIA SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title large-sized, thin dense zirconia sheet virtually zero in the gas permeability in its thickness direction.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) zirconium oxide powder 0.05-0.5 $\mu$ m in crystallite size containing at least one kind of compound selected from cerium oxide, yttrium oxide, magnesium oxide and calcium oxide, (B) a binder and (C) a solvent. This composition is molded into a sheet to obtain the second objective zirconia green sheet, which is then calcined on a floor plate at 1200-1700° C, thus giving the third objective zirconia sheet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3183906

[Date of registration] 27.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4868

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/48		C 7310-4G		
B 2 8 B 1/30	1 0 1	9152-4G		
C 0 4 B 35/64		G 7305-4G		
		K 7305-4G		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-153053

(22)出願日 平成3年(1991)6月25日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 大坂 重美

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒触媒研究所内

(72)発明者 秦 和男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒触媒研究所内

(72)発明者 相川 規一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒触媒研究所内

(54)【発明の名称】 ジルコニアグリーンシート用組成物、該組成物を成形して得られるジルコニアグリーンシート、該ジルコニアグリーンシートを焼成して得られるジルコニアシートおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を含有し、結晶子径が0.05~0.5 $\mu$ mの酸化ジルコニウム粉体、(B) バインダーおよび

(C) 溶剤からなるジルコニアグリーンシート用組成物。この組成物をシート状に成形して得られるジルコニアグリーンシートを焼成用敷板上にて1200~1700℃の温度で焼成してジルコニアシートを製造する。

【効果】 大型サイズで薄型の、しかも厚さ方向へのガス透過率が実質的にゼロである緻密質ジルコニアシートが得られる。また、このジルコニアシートは、うねりや反りがなく、平坦な表面を有している。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** (A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれた少なくとも 1 種を含有する酸化ジルコニウム粉体、

(B) バインダーおよび (C) 溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体 (A) の結晶子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあることを特徴とするジルコニアグリーンシート用組成物。

**【請求項 2】** (A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれた少なくとも 1 種を含有する酸化ジルコニウム粉体、

(B) バインダーおよび (C) 溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体 (A) の結晶子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあるジルコニアグリーンシート用組成物をシート状に成形してなるジルコニアグリーンシート。

**【請求項 3】** (A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれた少なくとも 1 種を含有する酸化ジルコニウム粉体、

(B) バインダーおよび (C) 溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体 (A) の結晶子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあるジルコニアグリーンシート用組成物をシート状に成形してなるジルコニアグリーンシートを焼成用敷板上に置き  $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$  の範囲の温度で焼成して得られるジルコニアシート。

**【請求項 4】** 厚さが  $0.1 \sim 1 \text{mm}$ 、シート平面の面積が  $200 \text{cm}^2$  以上で、厚さ方向のガス透過率が実質的にゼロの緻密質ジルコニアシートである請求項 3 に記載のジルコニアシート。

**【請求項 5】** (A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれた少なくとも 1 種を含有する酸化ジルコニウム粉体、

(B) バインダーおよび (C) 溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体 (A) の結晶子径が  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にあるジルコニアグリーンシート用組成物をシート状に成形し、得られたジルコニアグリーンシートを焼成用敷板上に置き  $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$  の範囲の温度で焼成することを特徴とするジルコニアシートの製造方法。

**【請求項 6】** ジルコニアグリーンシートと焼成用敷板との間に、平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  以上のアルミナ粉体、該アルミナ粉体 100 重量部当り  $5 \sim 20$  重量部の範囲のバインダー、および溶剤からなるスラリーをシート状に成形して得られるアルミナグリーンシートをはさんで焼成する請求項 5 に記載のジルコニアシートの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明はジルコニアグリーンシート用組成物、この組成物を成形して得られるジルコニアグリーンシート、このジルコニアグリーンシートを焼成して得られるジルコニアシートおよびその製造方法に関

する。このジルコニアシートは、緻密質であって、大型サイズで製造できることから、機械部材、建築部材、固体電解質膜などとして好適に使用することができる。

**【0002】**

**【従来の技術】** ジルコニアは、その優れた機械的強度、靱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐酸性などにより、板状やシート状に成形したものは、構造用材料、刃物、コンデンサー材料焼成用のセッターなどに、またその優れた酸素イオン伝導性により、酸素センサー、湿度センサーなどの固体電解質膜として使用されている。さらに、近年、燃料電池用の固体電解質膜としても検討されている。

**【0003】** 板状やシート状のセラミックスは、プレス法、押出し成形法、鋳込み泥しょう法、ドクターブレード法などによって製造されているが、厚さが  $2 \text{mm}$  以下、特に  $1 \text{mm}$  以下のセラミックグリーンシートの製造には、ドクターブレード法が一般に採用されている。

**【0004】** ドクターブレード法によるセラミックシートはグリーンシートを汎用のアルミナ  $80\%$  程度の多孔質焼成用敷板の上に置き、さらにこの敷板を棚段状に組上げて、バッチ式あるいは連続的に焼成して得られている。この場合、グリーンシートが焼成中に収縮し、敷板と摩擦を起こして、変形したり、傷がついてしまうことがある。このため、摩擦抵抗などを低減する目的でセラミック粉末を敷き詰めた敷板上にグリーンシートをのせ焼成している。

**【0005】** 現在製造されているジルコニアシートの最大寸法は約  $140 \text{mm}$  角程度であり、これは  $99\%$  以上のアルミナ質からなる緻密な焼成用敷板（製造可能最大寸法； $200 \text{mm}$  角）を用いて焼成されている。さらに、大きなジルコニアシートを製造しようとする場合、 $300 \sim 600 \text{mm}$  角の大きさまで製造可能な上記の多孔質敷板を用いなければならない。

**【0006】** 一方、ファインセラミック原料として使用されるジルコニア粉体の結晶子径は、アルミナ粉体などと比較してかなり小さく、その結果、ジルコニア粉体の比表面積はアルミナ粉体などと比較して大きくなっている。このため、ジルコニア粉体を原料とする成形体を製造する場合は、アルミナを原料とする場合に比べて、バインダーを多量使用しなければならない。さらに、ドクターブレード法では、スラリーの流動性や常圧での成形という点から、他の成形法と比較してバインダーが多量に使用され、アルミナなどと比較して焼成収縮率が大きく、焼上がりの状態で、シート面にうねりや反りが多いりやすい傾向があり、シートが大きくなればなるほどこの傾向は大きくなる。

**【0007】** また、上記ジルコニアグリーンシートを焼成してジルコニアシート、特に大型で強度がある緻密質ジルコニアシートを製造しようとする場合には、上記の汎用多孔質敷板を使用しなければならないので、(1)

焼成用敷板は多孔質であるため、シート面に傷が発生し易い、(2) 滑りを良くするために、セラミック粉末を敷き詰めた敷板を用いてグリーンシートを焼成する場合、作業性が悪なるとともにセラミック粉末がシートに固着し易くなる、(3) 汎用の大型の敷板はシリカなどを多く含んだ組成のものが多く、焼成中にシリカや不純物成分が移動しジルコニアシートを汚染する可能性がある、などの問題があり、おおよそ140mm角以上、特に200mm角以上の大型シートを歩留まりよく製造することは困難であった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ジルコニアシート、特に厚さが0.1~1mm、シート平面の面積が200cm<sup>2</sup>以上の大型で強度があり、厚さ方向のガス透過率が実質的にゼロである緻密質ジルコニアシート、並びにその製造に好適なジルコニアグリーンシート用組成物、この組成物を成形して得られるジルコニアグリーンシート、さらにこの緻密質ジルコニアの製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、本発明者らが使用する粉体の結晶子径および平均粒子径、並びに汎用多孔質敷板の問題点を回避するための手段について鋭意検討した結果、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を含有してなる、結晶子径が0.05~0.5μmの酸化ジルコニウム粉体にバインダーおよび溶剤を添加して得られるスラリーをシート状に成形したジルコニアグリーンシートを焼成用敷板の上にのせ、1200~1700℃の温度範囲で焼成することによって、さらには上記ジルコニアグリーンシートと焼成用敷板とのあいだに、平均粒子径1μm以上のアルミナ粉体とバインダーとを含有するスラリーをシート状に成形したアルミナグリーンシートをはさんで焼成することによって達成できることが判明した。

【0010】本発明は、(A) 酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を含有する酸化ジルコニウム粉体、(B) バインダーおよび(C) 溶剤からなり、該酸化ジルコニウム粉体(A)の結晶子径が0.05~0.5μmの範囲にあることを特徴とするジルコニウムグリーンシート用組成物に関する。

【0011】さらに、本発明は、上記ジルコニウムグリーンシート用組成物をシート状に成形して得られるジルコニアグリーンシートに関する。

【0012】さらに、本発明は、上記ジルコニアグリーンシートを焼成用敷板上に置き1200~1700℃の温度範囲で焼成して得られるジルコニアシートに関する。

【0013】さらに、本発明は、上記ジルコニアグリー

ンシートを焼成用敷板上に置き1200~1700℃の温度範囲で焼成することを特徴とするジルコニアシートの製造方法に関する。

【0014】以下、本発明を詳しく説明する。

【0015】本発明のジルコニアシートの形状には特に制限はなく、正方形、長方形、円形などいずれでもよい。また、その寸法についても特に制限はないが、本発明によれば大型サイズのジルコニアシートが製造可能であり、ここにいう大型サイズのジルコニアシートとは、例えば正方形の場合、一辺14~15cm以上、長方形の場合、長辺20cm、短辺10cm以上など、円形の場合、16cmφ以上であり、その厚みは0.1~1mm、好ましくは0.2~0.5mmの範囲のシートである。

【0016】本発明のジルコニアシートは、厚さ方向のガス透過率が実質的にゼロの緻密質ジルコニアシートであり、ここにいう厚さ方向のガス透過率が実質的にゼロの緻密質ジルコニアシートとは、常温で空気、酸素あるいは窒素を用いてガス透過率測定装置で測定した値が実質的にゼロである緻密なシートのことをいう。

【0017】本発明のジルコニアグリーンシート用組成物に使用する酸化ジルコニウム粉体(成分(A))は、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種を所定量含有してなる部分安定化酸化ジルコニウム粉体もしくは完全安定化酸化ジルコニウム粉体である。

【0018】本発明で使用する酸化ジルコニウム粉体中の酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物の含量は、安定化の程度、酸化物の種類などによって変わるので一概に特定できないが、通常、酸化ジルコニウムに対して2~20mol%の範囲であり、例えば酸化イットリウムの場合は2~10mol%の範囲で使用するのが好適である。

【0019】成分(A)の酸化ジルコニウム粉体の結晶子径は、0.05~0.5μm、好ましくは0.06~0.3μm、より好ましくは0.1~0.2μmである。結晶子径が0.04μmを下回る微小な粉体を用いた場合は、ジルコニアグリーンシート作製のためにバインダーを多量使用しなければならず、収縮率が大きく、得られるジルコニアシートに反りやうねりが発生し易くなり好ましくない。一方、結晶子径が0.5μmを上回る粉末を用いた場合は、バインダーの使用量は少なくすむが、焼結性が悪くなり緻密なシートが得にくく好ましくない。

【0020】成分(A)の酸化ジルコニウム粉体は、例えば、ジルコニウム化合物、およびイットリウム、セリウム、マグネシウムおよびカルシウムから選ばれる少なくとも1種の化合物を含む混合水溶液にアンモニア水を加えて連続流通式に中和共沈反応をせしめる際に、反応

時中の溶液のpHを7.5～12.5の範囲、好ましくは8～9.5の範囲で一定に保ちつつながら連続的に中和共沈反応を行うことにより沈澱を形成させ、この沈澱物を分離、乾燥してジルコニア水和物を得、この水和物を800～1300℃の範囲、好ましくは1000～1200℃の範囲で焼成する方法によって得ることができる。上記ジルコニウム化合物、イットリウム化合物、セリウム化合物、マグネシウム化合物およびカルシウム化合物としては、それらの炭酸塩、水酸化物などの焼成して酸化物となり得る化合物を使用することができる。

【0021】また、成分(A)の酸化ジルコニウム粉体は、所望の部分安定化ジルコニウム粉体または完全安定化ジルコニウム粉体の組成になるように、酸化ジルコニウム粉体に所定量の酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物粉体を添加、混合して調製することもできる。

【0022】なお、一般に、酸化ジルコニウム粉体の特性項目として、平均粒子径がよく用いられているが、この粒子径とは、結晶子が微小なためファンデワールス力などによって凝集した2次粒子のことであり、これは解砕処理などにより実質的に結晶子(1次粒子)に解膠できるものである。本発明における「結晶子径」とは上記1次粒子の平均径を、また「平均粒子径」とは上記2次粒子の平均径を意味するものである。

【0023】本発明においては、上記成分(A)の酸化ジルコニウム粉体にバインダー(成分(B))および溶媒(成分(C))、さらに、必要に応じて分散剤、可塑剤などを配合し、通常のボールミル法などの手段によりスラリー化して、ジルコニアグリーンシート用組成物を調製する。

【0024】成分(B)のバインダーとしては特に制限はなく一般に使用されている有機または無機バインダーから適宜選択して使用することができる。有機バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレートおよびメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール樹脂、ビニルアセタール樹脂、ビニルホルマール樹脂、ビニルアルコール樹脂、ワックス類、エチルセルロースなどのセルロース類などを用いることができる。これらのうち、グリーンシートの成形性や強度、焼成時の熱分解性などの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルプロピルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ド

デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリレートモノマーと(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレエートなどのマレイン酸半エステルなどのカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種とを共重合せしめて得られる、数平均分子量が20000～200000、より好ましくは50000～100000である(メタ)アクリレート系共重合体が好適に使用される。これら有機バインダーは単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。

【0025】また、無機バインダーとして、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾルなどを単独または混合して使用することも可能である。

【0026】成分(B)のバインダーの使用量は、成分(A)の酸化ジルコニウム粉体100重量部に対して10～30重量部であり、好ましくは15～20重量部である。バインダーの使用量が10重量部未満の時は、グリーンシートの強度や柔軟性が不十分となり、また30重量部を超える時は、スラリーの粘度調整が困難になるとともに、焼成後のシートに反り、うねりが生じ易くなる。

【0027】成分(C)の溶媒としては、使用する成分(B)のバインダーの溶解性によって水あるいは有機溶剤が選択される。有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールなどのアルコール類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類などから適宜選択される。これら溶剤は、単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。

【0028】溶剤の使用量は、上記スラリー、すなわちジルコニウムグリーンシート用組成物の粘度との関係において適宜決定することができるが、通常、スラリーの粘度が、好ましくは20～200ポイズ、特に好ましくは50～100ポイズの範囲となるように溶剤の使用量を決定すればよい。

【0029】上記スラリーの調製に当たっては、成分(A)のジルコニア粉体の解膠、分散を良くするためにポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウムなどの高分子電解質、クエン酸、酒石酸などの有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩などからなる分散剤、グリーンシートに柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル類、プロピレングリコールなどのグリ

コール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤などを必要に応じて添加することができる。

【0030】通常のボールミル法によるスラリーの調製を一例として説明すれば、ボールミルに成分(A)の酸化ジルコニウム粉体、成分(B)のバインダーおよび成分(C)の溶剤、さらに必要に応じて分散剤、界面活性剤、消泡剤、湿潤剤、可塑剤などを同時に投入し、あるいはジルコニア粉体と溶剤、さらに必要に応じて分散剤をボールミルに投入して予備分散せしめた後に、バインダー、さらに必要に応じて界面活性剤、消泡剤、可塑剤などを投入して、好ましくは1時間以上、より好ましくは12時間以上分散混合してスラリーを得る。

【0031】このようにして得られたジルコニアグリーンシート用組成物を通常の塗布方法、例えばドクターブレード法などによりポリエチレンテレフタレート(PET)などの高分子フィルム上にキャストした後、乾燥してジルコニアグリーンシートを調製する。このジルコニアグリーンシートの厚さは、ジルコニアシートの厚さを考慮して、0.1~2mmの範囲内とするのが好適である。

【0032】このようにして得られたジルコニアグリーンシートは、特に大型サイズのジルコニアシートを製造する場合、300~600mm角の大きさの汎用の焼成用敷板、例えば多孔質アルミナ板上に置いて1200~1700℃の温度範囲で焼成する。

【0033】本発明においては、前記した多孔質敷板の使用に伴うシート面の損傷などの問題を回避するために、ジルコニアグリーンシートと焼成用敷板とのあいだに、平均粒子径1μm以上のアルミナ粉体、このアルミナ粉体100重量部当り5~20重量部の範囲のバインダーおよび溶剤を含有するスラリーをシート状に成形したアルミナグリーンシートをはさんで焼成することが好ましい。

【0034】このアルミナ含有スラリーは、前記酸化ジルコニウム含有スラリー、すなわちジルコニウムグリーンシート用組成物の調製と同様の方法により調製することができる。バインダーとしては、有機または無機バインダーのいずれも使用することができるが、特に酸化ジルコニウム含有スラリーの調製に使用したと同じ有機バインダーを使用するのが好ましい。これは、アルミナグリーンシート中のバインダーの熱分解の経時変化を、ジルコニアグリーンシートのそれに一致させることにより、得られるジルコニアシートにひびや反りが発生するのを防止し、平坦なシートが得られるようにするためである。

【0035】また、アルミナ含有スラリーの調製に使用する溶剤としては、酸化ジルコニウム含有スラリーの調製用として例示したものを使用することができる。

【0036】上記アルミナ含有スラリーの調製に使用するアルミナ粉体の平均粒子径は1μm以上、好ましくは

3~100μmである。この範囲の平均粒子径を有するアルミナ粉体を使用する理由は、アルミナ粉体の焼結温度を酸化ジルコニウム粉体のそれより高くしてアルミナ粉体の収縮によるジルコニアシートへの影響を無視できるようにし、またアルミナ含有スラリーの調製に使用するバインダー量を少なくするためである。アルミナ粉体の平均粒子径が1μm未満では、結晶子径が0.04~0.5μmの酸化ジルコニウム粉体が焼結のために収縮する温度域と、アルミナ粉体の焼結のために収縮する温度域が大きく重なり、得られる緻密質ジルコニアシートに反り、しわ、うねりなどが生じやすく好ましくない。

【0037】アルミナ含有スラリーの調製におけるバインダーの使用量は、アルミナ粉体100重量部当り5~20重量部、好ましくは8~15重量部である。

【0038】アルミナグリーンシートの成形はジルコニアグリーンシートの成形と同様の方法でよいが、大型サイズのジルコニアシート作製のためには、ジルコニアグリーンシートよりも薄く、厚さが0.05~0.2mm程度のグリーンシートとするのが好ましい。

【0039】アルミナグリーンシートを用いてジルコニアシートを製造する際の、アルミナグリーンシートとジルコニアグリーンシートとの具体的な配置方法を図1~3に示す。

【0040】図1に示す方法においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2をおき、その上にジルコニアグリーンシート3をおいて焼成する。図2に示す方法においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2をおき、その上に複数枚(図では2枚)のジルコニアグリーンシート3をおいて焼成する。また、図3に示す方法においては、敷板1の上にアルミナグリーンシート2とジルコニアグリーンシート3とを交互に複数枚(図ではアルミナグリーンシート2が3枚、ジルコニアグリーンシート3が2枚)おいて焼成する。

【0041】このように配置したアルミナグリーンシートとジルコニアグリーンシートとは、通常の焼成装置、例えば電気炉またはガス炉内で、例えば0.1~10℃/分の昇温速度で昇温した後、1200~1700℃、好ましくは1400~1600℃の温度範囲に0.5時間以上保持して焼成する。この時、脱脂工程として、0.1~5℃/分、好ましくは0.5~2℃/分の昇温速度で昇温する工程を設けると、ひび、われのない大型サイズの緻密質ジルコニアシートが得られる。

【0042】本発明のジルコニアシート、特に大型サイズのジルコニアシートは、機械的強度、対衝撃性、繰返し熱負荷などの諸特性に優れ、また厚さが1mm以下の薄膜であるため、セラミック製品、コンデンサー材料、焼結金属焼成用のセッター、窯道具あるいは耐火断熱材、壁材、プラスチック製品のカバー材、定盤、さらには燃料電池用固体電解質膜などとして使用することができる。特に、本発明のジルコニアシートは、通常の高

密度ジルコニアセラミックスの欠点である、重く、熱容量が大きい点を克服することができ、ジルコニアの特性を発揮したさまざまな用途に使用することができる。

#### 【0043】

【効果】本発明のジルコニアグリーンシートを使用することにより、大型サイズで薄型の、しかも厚さ方向へのガス透過率が実質的にゼロである緻密質なジルコニアシートが得られる。また、このジルコニアシートは、うねりや反りがなく平坦な表面をしている。

【0044】本発明の方法により、焼成用敷板とジルコニアグリーンシートとの間にアルミナグリーンシートを置くことにより、シート表面に傷のない、また焼成用敷板からの不純物を含まない緻密質ジルコニアシートを製造することができる。また、従来法のようにセラミック粉末を敷き詰める作業を必要としないので、作業性が良好である。

【0045】本発明のジルコニアシートは、薄型で軽量であり、しかもジルコニア本来の優れた機械的強度などの特性を保有している。

#### 【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0047】実施例1

3モル%の酸化イットリウムを含む結晶子径0.12 $\mu$ mのジルコニア粉体100重量部に、エチルアクリレート、ラウリルアクリレートおよびメタクリル酸からなる混合モノマーを重合せしめて得たアクリル系共重合体バインダーを固形分で18重量部および溶剤としてトルエン/メチルエチルケトン(1/1重量比)50重量部を加えてボールミルにより混練しスラリーを得た。このスラリーを脱気して粘調後、ドクターブレード法によりシート状に成形し、100℃で1時間乾燥してジルコニアグリーンシート[A]を得た。

【0048】別に、平均粒子径2 $\mu$ mのアルミナ粉体100重量部に、上記と同じバインダーを固形分として15重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1重量比)混合溶剤40重量部を加え、以下、上記と同様にして0.1mm厚のアルミナグリーンシート[B]を得た。

【0049】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[B]をのせ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[A]を重ねて電気炉内で1500℃にて2時間焼成した。得られたジルコニアシートは厚さが0.25mm、大きさが230mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0050】このジルコニアシートについて、空気をもちいてガス透過率を測定したがガス透過は認められなかった。また、抗折強度は90kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。

#### 【0051】実施例2

4モル%の酸化セリウムを含む結晶子径0.2 $\mu$ mのジルコニア粉体100重量部に、実施例1に用いたと同じアクリル系共重合体バインダー15重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤50重量部を加えボールミルにて混練しスラリーを得た。このスラリーを実施例1と同様にドクターブレード法にて成形し、ジルコニアグリーンシート[C]を得た。

【0052】別に、平均粒子径55 $\mu$ mのアルミナ粉体100重量部に、上記と同じアクリル系共重合体バインダーを8重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤40重量部を加え、以下、上記と同様にして0.1mm厚のアルミナグリーンシート[D]を得た。

【0053】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[D]をのせ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[C]を重ねて1520℃にて2時間焼成した。得られたジルコニアシートは厚さが0.2mm、大きさが250mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0054】このジルコニアシートについて、窒素ガスをもちいてガス透過率を測定したがガス透過は認められなかった。また、抗折強度は80kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。

#### 【0055】実施例3

10モル%の酸化カルシウムを含む結晶子径0.3 $\mu$ mのジルコニア粉体100重量部に、ビニルブチラール樹脂12重量部、可塑剤としてフタル酸ジオクチル4重量部、ソルビタンエステル系分散剤1重量部、トルエン/メチルエチルケトン/2-プロパノール(2/2/1)混合溶剤50重量部を加えボールミルにて混練しスラリーを得た。このスラリーを実施例1と同様にドクターブレード法にて成形し、ジルコニアグリーンシート[E]を得た。

【0056】別に、平均粒子径55 $\mu$ mのアルミナ粉体100重量部に、上記と同じビニルブチラール樹脂10重量部およびトルエン/メチルエチルケトン/2-プロパノール(2/2/1)混合溶剤40重量部を加え、以下、上記と同様にして0.15mm厚のアルミナグリーンシート[F]を得た。

【0057】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[F]をのせ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[E]を重ねて1600℃にて2時間焼成した。得られたジルコニアシートは厚さが0.6mm、大きさが300mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0058】このジルコニアシートについて、窒素ガスをもちいてガス透過率を測定したがガス透過は認められ

なかった。

#### 【0059】実施例4

実施例1で得たジルコニアグリーンシート[A]とアルミナグリーンシート[B]とを400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に、図3に示すように、交互にそれぞれ3枚、合計6枚重ねて1500℃にて2時間焼成した。得られた3枚のジルコニアシートは厚さが0.25mm、大きさが230mm角でしわや反りのない平坦なシートであった。

【0060】このジルコニアシートについて、窒素ガスを用いてガス透過率を測定したがガス透過は認められなかった。また、抗折強度はいずれも90kgf/mm<sup>2</sup>以上であった。

#### 【0061】比較例1

実施例1で得たジルコニアグリーンシート[A]を400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上にのせ、ジルコニアグリーンシートとアルミナ多孔質板の間にアルミナグリーンシートを挟まずに1500℃で2時間焼成した。得られたジルコニアシートの表面には傷状の小さな凹凸が生じ、またアルミナ多孔質板の微小な破片がジルコニアシートに融着した。

#### 【0062】比較例2

3モル%の酸化イットリウムを含む結晶子径0.02μmのジルコニア粉体100重量部に、実施例1に用いたと同じアクリル系共重合体バインダー30重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤90重量部を加えてボールミルにより混練してスラリーを得た。このスラリーを脱気して粘調後、ドクターブレード法により成形し、100℃で1時間乾燥してジルコニアグリーンシート[G]を得たが、グリーンシートの表面に細かなクラックが発生した。そこで、バインダーを35重量部に増量して、以下、上記と同様にしてジルコニアグリーンシート[H]を得た。

【0063】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に実施例2で得た400mm角のアルミナグリーンシート[D]をのせ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[H]を重ねて1500℃にて3時間焼成した。この時、脱脂終了後のジルコニアシートには大きいうねりや反りが生じており、焼成後もこの大きいうねりや反りが残り平坦なシートは得られなかった。抗折強度は30kgf/mm<sup>2</sup>以下であった。

#### 【0064】比較例3

6モル%の酸化カルシウムを含む結晶子径0.6μmの

ジルコニア粉体100重量部に、実施例1で用いたと同じアクリル系共重合体バインダー15重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤45重量部を加えてボールミルにより混練してスラリーを得た。このスラリーを脱気して粘調後、ドクターブレード法により成形し、100℃で1時間乾燥してジルコニアグリーンシート[I]を得た。

【0065】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に実施例2で得た400mm角のアルミナグリーンシート[D]をのせ、さらにその上にジルコニアグリーンシート[I]を重ね1700℃にて2時間焼成した。得られたジルコニアシートは強度が弱く、また、ガスの透過も認められ、緻密質にはなっていなかった。

#### 【0066】比較例4

平均粒子径0.6μmのアルミナ粉体100重量部に、実施例1で用いたと同じアクリル系共重合体バインダー22重量部、フタル酸ジブチル1重量部およびトルエン/メチルエチルケトン(1/1)混合溶剤80重量部を加え、ボールミルにより混練した後、ドクターブレード法により成形し、100℃で1時間乾燥して0.12mm厚のアルミナグリーンシート[J]を得た。

【0067】次いで、400mm角、30mm厚のアルミナ多孔質板上に400mm角のアルミナグリーンシート[J]をのせ、さらにその上に実施例2で得られたジルコニアグリーンシート[C]を重ねて1500℃にて2時間焼成した。この時、脱脂終了後のアルミナシートには大きいうねりや反りが生じて、このためジルコニアシートにもうねりや反りが生じ、焼成後もこのうねりや反りが残り平坦なジルコニアシートは得られなかった。また、ジルコニアシートにアルミナシートの小片が付着した。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】焼成用敷板の上にのせたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの配置の一例である。

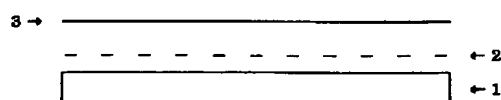
【図2】焼成用敷板の上にのせたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの配置の一例である。

【図3】焼成用敷板の上にのせたジルコニアグリーンシートとアルミナグリーンシートとの配置の一例である。

#### 【符号の説明】

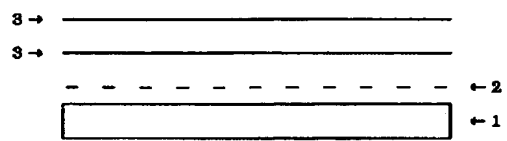
- 1 焼成用敷板
- 2 アルミナグリーンシート
- 3 ジルコニアグリーンシート

【図1】





【図2】



【図3】

